

BINDER FOR CELL, SLURRY FOR CELL ELECTRODE, ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL, AND LITHIUM SECONDARY CELL

A binder for cells containing particles of composite polymer such that two or more polymers having different chemical structures form a heterogeneous phase structure. Preferably the polymers include polymers having glass transition temperatures (T_g) different from each other by 5 °C or more. When slurry prepared by mixing the binder with a liquid material and an active material is used for the manufacture of the electrode of a secondary cell, especially, a lithium secondary cell, the performance of the cell is improved because the slurry imparts a well-balanced binding power and a binding persistence.

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl. 6
H01M 4/62(11) 공개번호 특2000-0075953
(43) 공개일자 2000년12월26일

(21) 출원번호	10-1999-7008035	(87) 국제공개번호	WO 1998/39808
(22) 출원일자	1999년09월03일	(87) 국제공개일자	1998년09월11일
번역문제출일자	1999년09월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1998/00893		
(86) 국제출원출원일자	1998년03월04일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 그리스,		
	국내특허 : 일본, 대한민국, 미국,		

(30) 우선권주장	97-654931997년03월04일일본(JP)
(71) 출원인	니폰제온 가부시기가이샤 나카노 가스히코 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 6반 1고
(72) 발명자	마에다코이치로 일본국카나가와켄카와사키시카와사키쿠야코1쵸오메2-1니폰제온가부시기가이샤소고카이하쓰센타나이 야마모토하루히사 일본국도쿄도지요다쿠마루노우치2쵸오메6-1니폰제온가부시기가이샤나이
(74) 대리인	하상구 하영욱

심사청구 : 없음

(54) 전지용 바인더, 전지전극용 슬러리, 리튬2차전지용 전극 및 리튬2차전지

요약

본 발명은 화학구조가 다른 2 이상의 폴리머가 이상구조를 형성하고 있는 복합폴리머입자를 함유하는 전지용 바인더에 관한 것이다. 바람직하게는, 상기 2 이상의 폴리머는, 유리전이온도(Tg) 차이가 5℃ 이상인 2종의 폴리머를 함유한다.

이 전지용 바인더는, 액상물질 및 활물질과 조합되어 슬러리로 되고, 2차전지, 특히 리튬2차전지의 전극제조에 사용할 경우, 밸런스가 우수한 결합성과 결합지속성을 나타내어, 전지성능의 향상을 초래한다.

대표도

도1

명세서

기술분야

본 발명은 2차전지용 바인더 및 그의 이용에 관한 것이며, 더욱 상세하게는, 복합폴리머입자를 사용한 리튬2차전지용 바인더, 이 바인더를 사용하여 얻어지는 전지용 슬러리, 전극 및 리튬2차전지에 관한 것이다.

배경기술

전지의 전극은, 통상적으로, 전지용 바인더(이하, 「바인더」라 함)를 용매에 용해시키거나 분산매에 분산시켜서 바인더

초성물을 만들고, 이 바인더조성물에 활물질을 혼합한 혼합물인 전지전극용 슬러리(이하, 「슬러리」라 함)를 집전체에 도포하고, 용매나 분산매를 건조 등의 방법으로 제거하여, 집전체에 활물질을 결합시킴과 아울러 활물질끼리를 결합시켜서 제조된다.

전지의 용량은, 활물질의 종류나 양, 전해액의 종류나 양 등의 복수의 요인에 의하여 결정되지만, 바인더의 성능도 중요한 하나의 요인으로 된다. 바인더가 충분한 양의 활물질을 집전체에 결합할 수 없고, 또한 활물질끼리 결합할 수 없으면 용량이 큰 전지를 얻을 수 없고, 또한 충방전을 반복하는 것에 의해 집전체로부터 활물질이 탈락되어, 전지의 용량이 저하되게 된다.

즉, 바인더에는 집전체와 활물질 및 활물질끼리의 강한 결합성(이하, 「결착성」이라 함)과, 충방전의 반복에 의해서도 활물질의 체적변동에 의해 집전체로부터 활물질이 탈락되거나 활물질끼리 서로 탈락되지 않게 하는 결합지속성(이하, 「결착지속성」이라 함)이 요구된다.

리튬2차전지의 바인더로서 공업적으로 많이 사용되고 있는 것은, 폴리비닐리덴플루오라이드계 중합체이고, 이것을 N-메틸피롤리돈 등에 용해하여 유기용매계 바인더조성물을 만든 후, 여기에 활물질을 혼합하여 제조한 슬러리를 집전체에 도포, 건조하여 전극을 형성하고 있다. 그러나, 이러한 바인더를 사용한 경우, 집전체와 활물질간의 결합성이 반드시 충분하지 않을 뿐만 아니라, 충방전의 반복에 의한 활물질의 체적변동에 의해서 활물질이 탈락(결착력 부족)되어 결합지속성에 큰 문제가 생긴다(예컨대, 특개평6-163031호 공보 등). 이것은, 폴리비닐리덴플루오라이드계 중합체가 활물질을 그물코(fibril) 형상으로 에워싸고, 이것에 의해 활물질끼리의 결합에는 강한 결합성을 보유하게 되지만, 집전체와 활물질간의 결합에는 충분한 효과가 얻어지지 않기 때문이라고 생각된다. 또한, 폴리비닐리덴플루오라이드계 중합체는 충분한 고무탄성을 보유하고 있지 않기 때문에 충방전의 반복에 의한 활물질의 체적변동에 대응할 수 없고, 활물질이 탈락하는 것을 방지하는 결합지속성에 있어서 충분한 효과를 얻을 수가 없다.

따라서, 고무의 고무탄성에 착안하여, 미가교의 고무용액에 활물질이 혼합된 페이스트를 사용하는 것이 제안되고 있으나(예컨대, 특개평3-53450호 공보, 특개평5-62668호 공보 등), 이와 같은 바인더를 사용하면 용량저하를 발생시키게 된다. 또, 물에 현탁된 라텍스계의 고무입자를 바인더로서 사용하는 것(예컨대, 특개평5-21068호 공보, 특개평5-74461호 공보 등) 등이 제안되고 있지만, 통상의 고무라텍스에서는 집전체와 활물질간의 결합력이 부족하여 아직까지는 충분한 성능을 얻지 못하고 있다.

이와 같이 공지의 고무를 바인더로서 사용하는 경우에는, 결합지속성에 대해서는 고무가 보유하는 탄성에 의해 큰 효과를 볼 수 있지만, 활물질과 집전체 또는 활물질끼리의 결합성에 대해서는 충분한 효과를 얻을 수 없다.

이들 중에서, 스티렌·부타디엔 고무를 물에 현탁한 라텍스에 카르복시메틸셀룰로오스를 혼합·용해하여 사용하는 것에 의해 결합성을 강화시키는 방법도 제안되고 있다(특개평4-342966호 공보 등). 그러나, 카르복시메틸셀룰로오스는 전극의 유연성을 저하시키기 때문에 고무라텍스가 지닌 결합지속성과의 밸런스가 붕괴되어 충분한 성능이 얻어지지 않는다. 따라서, 결합성 및 결합지속성이 우수하고, 또한 전지특성도 우수한 새로운 리튬2차전지용 바인더의 개발이 요구되고 있는 것이 현실이다.

도면의 간단한 설명

도면은, 본 발명의 전지용 바인더를 구성하는, 이상구조를 형성하고 있는 복합폴리머입자의 몇가지 예를 나타내는 확대단면도이다.

도 1은 코어셀 이상구조의 확대단면도이다.

도 2는 바다섬형상(아일랜드·인·시) 이상구조의 확대단면도이다.

도 3은 끝뚜기형상 이상구조의 확대단면도이다.

도 4는 다른 끝뚜기형상 이상구조의 확대단면도이다.

도 5는 병치형(사이드·바이·사이드) 이상구조의 확대단면도이다.

도 6은 다입자복합형 이상구조의 확대단면도이다.

도 7은 라즈베리형상 이상구조의 확대단면도이다.

도 8은 다른 다입자복합형 이상구조의 확대단면도이다.

도 9는 오투기형상 이상구조를 각각 소유하는 복합폴리머입자의 확대단면도이다.

발명의 상세한 설명

상기와 같은 종래기술을 감안하여, 본 발명은 결합성과 결합지속성과의 밸런스가 좋고, 우수한 전지특성을 나타내는 전지용 바인더를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은, 상기와 같은 전지용 바인더, 액상물질 및 활물질을 함유하는 전지전극용 슬러리를 제공하는 것이다.

그리하여, 본 발명에 의하면, 화학구조가 다른 2 이상의 폴리머가 이상구조(異相構造)를 형성하고 있는 복합폴리머입자를 함유하는 전지용 바인더가 제공된다.

또한, 본 발명에 의하면, 상기한 바인더와 액상물질을 함유하는 전지용 바인더 조성물이 제공되고; 또한 상기한 바인더, 액상물질 및 활물질을 함유하는 전지전극용 슬러리가 제공되며; 또한 상기한 전지용 슬러리를 사용한 리튬2차전지전극이 제공되고; 더욱이 상기한 전극을 사용한 리튬2차전지가 제공된다.

실시예

1. 전지용 바인더(복합폴리머입자)

본 발명의 전지용 바인더를 구성하는 복합폴리머입자는, 화학구조가 다른 2 이상의 폴리머가 이상구조를 형성하고 있는 입자이다. 여기에서, 「이상구조」란, 입자구조체가 단일의 균일상이 아니라, 서로 다른 2 이상의 상으로 구성되어 있는 것을 의미한다. 이상구조를 형성하는 각 폴리머는, 단지 치밀하게 집합하여 응집상태로 되어 있는 것이 아니라, 화학결합에 의해서 상호결합되어 있다. 바람직하게는, 복합폴리머입자를 구성하는 2 이상의 폴리머 중에는, 유리전이온도(이하, Tg라 함) 차이가 5℃ 이상인 2종의 폴리머가 함유된다.

본 발명에서 사용하는 복합폴리머입자는, 화학구조가 다른 2 이상의 폴리머가 형성하는 단일입자이며, 단일 폴리머(소위 블록폴리머를 함유함)로 형성된 균일상으로 이루어진 것은 아니다. 즉, 단일입자로 화학구조가 다른 2 이상의 폴리머(이들 폴리머는 통상, 주로 결합성에 기여하는 폴리머와 결합지속성에 기여하는 폴리머 등이다)가 있는 것을 필수로 하고 있다.

주로 결합성을 보유하는 단일한 화학구조의 폴리머입자와 주로 결합지속성을 보유하는 단일한 화학구조의 폴리머입자를 혼합한 바인더를 사용하여 만든 전지전극용 슬러리로 전극을 제조하는 경우, 복수의 폴리머에 있어서 폴리머의 비중, 입자 표면장력, 표면의 극성 및 입자크기의 차이 등에 의하여, 활물질과 바인더를 균일하게 혼합하는 것은 대단히 곤란하지만, 복수의 폴리머를 1개의 입자로서 사용하는 경우에는 이와 같은 문제가 해소된다.

복합폴리머입자를 구성하는 2 이상의 폴리머의 비율은, 그 폴리머 중에서 하나의 주요한 폴리머 A와 다른 하나의 주요한 폴리머 B의 중량비(A/B)가 보통 1/0.01~0.01/1, 바람직하게는 1/0.05~0.05/1의 범위이고, 또, 폴리머 A와 폴리머 B의 합계량은 보통 복합폴리머입자 전체의 50중량% 이상, 바람직하게는 70중량% 이상, 더 바람직하게는 85중량% 이상이다.

본 발명에서 사용되는 복합폴리머입자의 구조는, 통상, 주로 결합성에 기여하는 폴리머와 주로 결합지속성에 기여하는 폴리머 등을 함유하는, 2 이상의 폴리머가 1개의 입자중에 균일하게 존재하고 있는 완전혼합구조가 아니라, 결합성과 결합지속성 양쪽의 성능을 효과적으로 발휘시키기 위하여, 화학구조가 다른 2 이상의 폴리머가 1개의 입자중에 국부적으로 존재하고 있는 이상구조를 형성하고 있다.

여기에서, 이상구조란, 단일의 균일상이 아닌, 서로 다른 2 이상의 상으로 형성되는 구조를 나타내지만, 그 입자단면을 볼 때, 일반적으로 복수의 상이 같은 모양의 형상을 이루어 하나의 형태로 분포되지 않고, 특이한 분포형태를 나타내기 때문에 이형단면구조라고도 호칭된다. 이상구조를 지닌 폴리머입자의 단면의 구체적인 예로는 도 1 내지 도 9에서 나타내는 것을 들 수 있다. 즉, 코어셀 이상구조(도 1), 바다섬(아일랜드·인·시) 이상구조(도 2), 꿀뚜기형상 이상구조(도 3, 도 4), 병치형(사이드·바이·사이드) 이상구조(도 5), 라즈베리형상 이상구조(도 7), 다입자복합형 이상구조(도 6, 도 8), 오투기형상 이상구조(도 9) 등을 들 수 있다(「접착」 34권 1호 제13~23페이지에 기재된, 특히 제17페이지에 기재된 도 6참조). 이들 이상구조 중에서 코어셀 이상구조(도 1)가 바람직하다. 또, 상기와 같은 각종 이상구조중에서 2 이상을 조합시켜 1개의 복합입자를 형성한 것도 좋다.

본 발명에서 사용하는 복합폴리머입자는, 이 입자를 형성하는 복수의 폴리머중에 Tg 차이가 5℃ 이상인 2종의 폴리머가 함유된 것이 바람직하다. 이로 인하여 결합성과 결합지속성 양자의 성능이 보다 효과적으로 발휘된다.

본 발명에서 사용되는 복합폴리머입자는, 통상의 중합법, 예컨대 유화중합법이나 현탁중합법, 분산중합법, 시이드중합법

등의 2단중합에 의한 방법에 의해서 얻을 수 있다. 본 발명에서 사용되는 이상구조를 보유하는 복합폴리머입자의 제조방법의 구체적인 예로는, 폴리머(a)에 함유하는 모노머성분을 통상의 방법에 의하여 중합하여 중합전환율이 20~100%, 바람직하게는 40~100%, 보다 바람직하게는 80~100%가 되도록 중합하고, 다음에, 다른 폴리머(b)로 되는 모노머성분을 첨가하여, 통상의 방법에 의하여 중합시키는 방법(2단중합법), 개별적으로 합성된 라텍스형상인 2종류 이상의 폴리머입자를 실온~300℃, 바람직하게는 50~200℃에서, 2~100시간, 바람직하게는 4~50시간 교반·혼합하여 복합폴리머입자를 얻는 방법 등을 들 수 있다.

이들 중합법에서 사용되는 분산제는 통상의 라텍스의 합성에서 사용되는 것이 좋고, 구체적인 예로는, 도데실벤젠술포산나트륨, 도데실페닐에테르술포산나트륨 등의 벤젠술포산염; 라우릴황산나트륨, 테트라도데실황산나트륨 등의 알킬황산염; 다옥틸술포호박산나트륨, 디헥실술포호박산나트륨 등의 술포호박산염; 라우린산나트륨 등의 지방산염; 폴리옥시에틸렌라우릴에테르설페이트나트륨염, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르설페이트나트륨염 등의 에톡시설페이트염; 알칸술포산염; 알킬에테르인산에스테르나트륨염; 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리옥시에틸렌솔비탄라우릴에스테르, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록공중합체 등의 비이온성 유화제; 젤라틴, 무수말레인산-스티렌 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산나트륨, 중합도가 700이상이고 비누화도가 75% 이상인 폴리비닐알콜 등의 수용성폴리머 등을 들 수 있다. 이들 분산제는 단독으로 사용하여도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용하여도 좋다. 분산제의 첨가량은 임의로 설정할 수 있으며, 모노머 총량 100중량부에 대하여 보통 0.01~10중량부 정도이다. 중합조건에 따라서는 분산제를 사용하지 않아도 좋다.

중합개시제는, 통상의 유화중합, 분산중합, 현탁중합, 시이드중합 등에서 사용되는 것이 좋고, 예컨대, 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 과황산염; 과산화수소, 벤조일퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드 등의 유기과산화물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 산성아황산나트륨, 티오황산나트륨, 아스כול빈산 등과 같은 환원제와 조합한 레독스계 중합개시제라도 좋다. 또한, 2,2'-아조비스(이소부틸로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸-2,2'-아조비스(이소부틸레이트), 4,4'-아조비스(4-시아노펜타노익산) 등의 아조화합물; 2,2'-아조비스(2-아미노디프로판)디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부틸아미딘), 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부틸아미딘)디하이드로클로라이드 등의 아미딘화합물; 등을 사용할 수도 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 중합개시제의 사용량은, 모노머 총중량 100중량부에 대하여 0.01~10중량부, 바람직하게는 0.1~5중량부이다.

중합온도 및 중합시간은, 중합법이나 사용하는 중합개시제의 종류 등에 따라서 임의로 선택할 수 있지만, 보통 중합온도는 약 50~200℃이고, 중합시간은 0.5~20시간 정도이다. 또한, 중합시에 있어서 일반적으로 공지된 첨가제, 예컨대 아민 등의 중합조제를 병용할 수도 있다.

또한, 본 발명의 복합폴리머입자의 다른 제조방법으로는, 복수의 폴리머를 용제의 존재하에서 혹은 비존재하에서 혼합하고, 응고건조후 분쇄하거나 또는 스프레이드라이벌 등의 방법에 의해 분무건조하여 분체(粉體)로 형성하는 방법이 예시된다.

본 발명에 있어서 T_g 차이가 5℃ 이상인 2개의 폴리머를 함유하는 바람직한 복합폴리머입자는 상기한 수법에 의하여 제작되는 것이 바람직하다. 이와 같은 바람직한 복합폴리머입자는, T_g가 낮은 폴리머 A와 T_g가 높은 폴리머 B로 이루어진 복합폴리머입자의 경우, 폴리머 A의 T_g와 폴리머 B의 T_g 차이가 5℃ 이상인 것이다. T_g가 낮은 폴리머 A와 T_g가 높은 폴리머 B 및 임의의 T_g를 보유한 폴리머 C로 이루어진 복합폴리머입자의 경우, 폴리머 A의 T_g와 폴리머 B의 T_g의 차이는 5℃ 이상인 것이 좋고, 폴리머 A의 T_g와 폴리머 C의 T_g의 차이 또는 폴리머 B와 폴리머 C의 T_g의 차이는 5℃ 이상 또는 5℃ 미만의 어느 것이어도 좋다.

또한, 본 발명에 있어서 T_g는 유전손실의 온도변화로부터 측정된 값이다.

T_g가 낮은 폴리머 A와 T_g가 높은 폴리머 B의 비율은, 양자의 중량비(A/B)가 보통 1/0.01~0.01/1의 범위, 바람직하게는 1/0.05~0.05/1의 범위로 하고, 또한, T_g가 낮은 폴리머 A와 T_g가 높은 폴리머 B의 합계량은, 복합폴리머입자 전체의 50중량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70중량% 이상, 더 바람직하게는 85중량% 이상으로 한다. 한쪽의 폴리머량이 지나치게 많으면, 다른쪽의 특성과의 밸런스를 얻기가 어려워져, 전지의 사이클 특성이 저하되거나, 전극제작시에 결렬이 발생하는 경우가 있다.

T_g가 낮은 폴리머와 T_g가 높은 폴리머 각각의 T_g는 특별히 한정되지는 않지만, T_g가 낮은 폴리머의 T_g는 보통 -200℃ 이상 30℃ 이하, 바람직하게는 -160℃ 이상 20℃ 이하, 특히 바람직하게는 -100℃ 이상 10℃ 이하이다. T_g가 낮은 폴리머의 T_g가 지나치게 높으면 집전체와 활물질 또는 활물질끼리의 결합성 또는 전극의 유연성에 흠결이 생길 우려가 있다. T_g가 높은 폴리머의 T_g는, T_g가 낮은 폴리머의 T_g보다 보통 5℃ 이상, 바람직하게는 10℃ 이상, 보다 바람직하게는 30℃ 이상 높다. T_g차이의 상한은 특별히 제한되지는 않지만, 500℃ 이하, 바람직하게는 400℃ 이하, 보다 바람직하게는 300℃ 이하이고, 또 T_g의 상한도 특별히 제한되지는 않지만, 보통 500℃ 이하, 바람직하게는 450℃ 이하, 보다 바람직하게는 350℃ 이하, 가장 바람직하게는 200℃ 이하이다. T_g가 높은 폴리머와 T_g가 낮은 폴리머와의 T_g차이가 지나치게 작으면, 충방전의 반복에 의한 활물질의 탈착이 많아지고, 결합지속성의 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 즉, 집전체와 활물질 및 활물질끼리의 결합성에 기여하는 폴리머는 T_g가 높은 폴리머이고, 충방전의 반복에 의한 활물질의 체적변동에 의한 활물질의 탈착을 방지하는 결합지속성에 기여하는 폴리머는 T_g가 낮은 폴리머이므로, 양쪽의 폴리머를 함유하는 복합폴리머입자는 바인더로서 밸런스가 우수한 결합성과 결합지속성을 보유할 것으로 생각된다.

본 발명에서 사용하는 복합폴리머입자의 형상은 구형이어도 좋고, 이형이거나 혹은 부정형이라도 좋으며, 특별한 제한은 없지만, 그 입자경은 보통 $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$, 특히 바람직하게는 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 인 것이 좋다. 입자경이 과대하면, 전자용 바인더로서 사용할 경우에, 전극활물질과 접촉하기 어렵게 되어, 전극의 내부저항이 증가한다. 입자경이 과소하면 필요한 바인더의 양이 많아지게 되어 활물질의 표면이 피복되어 버린다. 여기에서 말하는 입자경은, 투과형 전자현미경 사진에서 폴리머입자 100개의 입자의 장경과 입자 단경을 측정하여 그 평균치로서 산출된 값이다.

본 발명에서 사용되는 복합폴리머입자의 겔 함량은 보통 30% 이상, 바람직하게는 60% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상이다. 또한, 본 발명에 있어서 겔 함량은 툴루엔 불용분으로서 산출되며, 구체적으로는 1g의 복합폴리머입자를 100°C 에서 24시간 건조시켜 복합폴리머입자의 건조중량을 측정한 후, 이 복합폴리머입자를 25°C 의 실온중에서 툴루엔 100g에 24시간 담그고, 200메쉬의 체로 체질하여, 체위에 잔류된 고형물을 건조시켜, 중량을 측정하고, (체위의 잔류고형물건조중량/복합폴리머입자건조중량) $\times 100$ 의 계산식으로 산출된 값이다. 겔 함량이 과소하면, 전해액에 용해될 수 있어 바람직하지 않게 된다.

본 발명에서 사용되는 복합폴리머입자의 원료가 되는 각각의 폴리머를 구성하는 모노머로는 공역디엔계 모노머, (메타)아크릴산에스테르계 모노머 및 이들과 공중합가능한 모노머를 들 수 있다.

공역디엔계 모노머의 구체적인 예로는, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 피페릴렌 등을 들 수 있고, 바람직하게는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 등이 좋다.

(메타)아크릴산에스테르계 모노머의 구체적인 예로는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산n-아밀, 아크릴산이소아밀, 아크릴산n-헥실, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산하이드록시프로필, 아크릴산라우릴 등의 아크릴산에스테르; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산n-아밀, 메타크릴산이소아밀, 메타크릴산n-헥실, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산하이드록시프로필, 메타크릴산라우릴 등의 메타크릴산에스테르; 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 크로톤산프로필, 크로톤산부틸, 크로톤산이소부틸, 크로톤산n-아밀, 크로톤산이소아밀, 크로톤산n-헥실, 크로톤산2-에틸헥실, 크로톤산하이드록시프로필 등의 크로톤산에스테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서 (메타)아크릴산알킬이 바람직하고, 알킬부분의 탄소수가 1~6, 바람직하게는 1~4인 것이 좋다.

공역디엔계 모노머나 (메타)아크릴산에스테르계 모노머와 공중합가능한 모노머의 구체적인 예로는, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 클로로스티렌 등의 스티렌계 모노머; 아크릴로니트릴, 메타아크릴로니트릴 등의 니트릴기 함유 모노머; 아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-부톡시메틸아크릴아미드 등의 아크릴아미드계 모노머; 메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-부톡시메틸메타크릴아미드 등의 메타크릴아미드계 모노머; 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜, 아릴글리시딜에테르 등의 글리시딜기 함유 모노머; 스티렌술폰산나트륨, 아크릴아미드메틸프로판술폰산 등의 술폰산기 함유 모노머; 메타크릴산디메틸아미노에틸, 메타크릴산디에틸아미노에틸 등의 아미노기 함유 메타크릴산계 모노머; 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트 등의 알콕시기 함유 메타크릴산계 모노머; 아크릴산, 메타크릴산 등의 불포화 모노카르본산계 모노머; 말레인산, 푸마르산, 시트라콘산, 메타콘산, 글루타콘산, 이타콘산, 테트라하이드로프탈산, 크로톤산, 이소크로톤산, 나딕산 등의 불포화 디카르본산계 모노머; 말레인산모노옥틸, 말레인산모노부틸, 이타콘산모노옥틸 등 불포화 디카르본산모노에스테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 바람직한 예로는 스티렌계 모노머 또는 니트릴기 함유 모노머, 폴리카르본산 모노머, 불포화모노카르본산계 모노머, 알콕시기 함유 메타크릴산계 모노머 등을 들 수 있다.

T_g차이가 5°C 이상의 복합폴리머입자에 있어서도, 이러한 모노머를 임의로 조합해서 통상의 방법에 따라, T_g가 낮은 폴리머, T_g가 높은 폴리머 및 그 이외의 폴리머를 합성하면 좋고, T_g가 5°C 이상 차이가 나는 폴리머를 얻기 위하여 각각 다른 모노머를 사용하는 것은 물론이고, 모노머 조성비를 바꾸거나, 중합도를 바꾸거나, 또는 가교의 정도를 바꾸는 것 등에 의해서도, T_g가 다른 폴리머가 얻어지므로, 같은 종류의 모노머를 사용하여 T_g가 낮은 폴리머와 T_g가 높은 폴리머 등을 얻을 수도 있다.

본 발명에서 사용하는 복합폴리머입자를 구성하는 폴리머 중에서 결합지속성이 우수하고 T_g가 낮은 폴리머로서 바람직하게 사용할 수 있는 것으로는, 예컨대 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 스티렌-1,3-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 스티렌-1,3-부타디엔-이소프렌 공중합체, 1,3-부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체, 1,3-부타디엔-이소프렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴-1,3-부타디엔 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴-1,3-부타디엔-메타크릴산메틸 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴-1,3-부타디엔-이타콘산 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴-1,3-부타디엔-메타크릴산메틸-푸마르산 공중합체, 폴리스티렌-폴리부타디엔 블록공중합체, 스티렌-1,3-부타디엔-이타콘산-메타크릴산메틸-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-아크릴산n-부틸-이타콘산-메타크릴산메틸-아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실-아크릴산메틸-아크릴산-메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트 등의, 공역디엔계 모노머 또는 (메타)아크릴산에스테르계 모노머의 단독중합체 또는 공중합체나, 공역디엔계 모노머 또는 (메타)아크릴산에스테르계 모노머와 각종 공중합 가능한 모노머를 사용한 공중합체 등을 들 수 있다.

한편, T_g가 높은 폴리머로는, (메타)아크릴산계 모노머 또는 (메타)아크릴산에스테르계 모노머의 단독중합체 또는 공중합체, (메타)아크릴산계 모노머 또는 (메타)아크릴산에스테르계 모노머와 공중합 가능한 모노머와의 공중합체가 바람직한 폴리머로서 예시된다. 특히 (메타)아크릴산에스테르계 모노머-스티렌 공중합체, (메타)아크릴산에스테르계 모노머-스티렌-1,3-부타디엔 공중합체 등은 T_g가 높은 폴리머로서 특히 바람직한 예이다. 또, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 · 블록공중합체, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 · 블록공중합체, 스티

렌-이소프렌·블록공중합체, 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌·블록공중합체, 메틸메타크릴레이트중합체, 비닐알콜중합체, 초산비닐중합체 등의 열가소성 플라스틱으로서도 T_g가 높은 폴리머로서 바람직하게 사용될 수 있다. (메타)아크릴산에스테르계 모노머를 사용하는 경우에는 (메타)아크릴산알킬에스테르가 바람직하며, 특히 알킬 부분의 탄소수가 1~4인 것이 바람직하다.

또한, 복합폴리머입자의 결합성이나 결합지속성을 높이기 위하여, 이들 폴리머를 가교제를 사용하여 가교하는 것이 바람직하다. 가교제를 사용하는 경우, 그 사용량은 반응조건이나 폴리머의 종류 등에 따라서 다르지만, 통상 폴리머에 대하여 30중량% 이하이다.

가교제의 구체적인 예로는, 벤조일퍼옥사이드, 디크로벤조일퍼옥사이드, 디크릴퍼옥사이드, 디-tert-부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(퍼옥시드벤조에이트)헥신-3,1,4-비스(tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 라우로일퍼옥사이드, tert-부틸퍼아세이트, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥신-3,2,5-트리메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산, tert-부틸퍼벤조에이트, tert-부틸퍼페닐아세이트, tert-부틸퍼이소부틸레이트, tert-부틸퍼-sec-옥토에이트, tert-부틸퍼피버레이트, 큐일퍼피버레이트, tert-부틸퍼디에틸아세이트 등의 퍼옥사이드계 가교제 또는 아조비스이소부틸로니트릴, 디메틸아조이소부틸레이트 등의 아조화합물; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트 등의 디메타크릴레이트화합물; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 등의 트리메타크릴레이트화합물; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트 등의 디아크릴레이트화합물; 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의 트리아크릴레이트화합물; 디비닐벤젠 등의 디비닐화합물 등의 가교성 모노머 등을 들 수 있다. 가교제로는, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 등의 디메타크릴레이트화합물 및 디비닐벤젠 등의 디비닐화합물과 같은 가교성 모노머를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 가교제는 통상 모노머성분 100부에 대하여 0.05부~30부, 바람직하게는 0.5부~10부를 사용한다.

또한, 필요에 따라서 티오황산나트륨, 아민 등의 가교조제를 병용하여도 좋다.

더욱이, 본 발명에 있어서는, 상기와 같은 복합폴리머입자를 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상 조합해서 사용하거나, 복합폴리머입자 이외의 폴리머입자와 조합하여 사용할 수도 있다. 복합폴리머입자와 복합폴리머입자 이외의 폴리머입자를 조합하여 사용하는 경우, 복합폴리머입자 이외의 입자의 비율이 과다하게 되면 충분한 효과가 얻어지지 않으므로, 복합폴리머입자 이외의 폴리머입자의 비율은 전체입자의 50중량% 이하, 바람직하게는 30중량% 이하로 한정되어야 한다. 2. 전지전극용 바인더조성물

본 발명의 바인더를 액상물질에 분산시키는 것에 의해 본 발명의 전지전극용 바인더조성물이 얻어진다.

상술한 복합폴리머입자는, 건조상태에서 활물질이나 첨가제와 함께 혼합된 후, 이것을 바인더로서 그대로 집전체에 가압 접착하여 전극을 제조하거나, 혹은 적당한 액상물질을 가하여 페이스트로 하여 집전체에 도포하여 전극을 제조하여도 좋지만, 상술한 복합폴리머입자를 적당한 분산매로 이루어진 액상물질에 분산시킨 바인더조성물을 조제하고, 이것에 활물질이나 필요에 따라서는 첨가제 등을 혼합하여 만든 슬러리를 전극의 집전체에 도포하여, 전극을 제조하는 것이 바람직하다.

본 발명의 바인더조성물에 사용되는 분산매로 이루어진 액상물질은, 특별히 제한되지는 않지만, 활물질 등을 더 혼합하여 얻어지는 후술하는 본 발명의 전지전극용 슬러리를 집전체에 도포건조했을 때, 복합폴리머입자의 형상을 유지할 수 있는, 상온상압에서 액체인 것이 바람직하다.

사용가능한 액상물질(이하, 「분산매」라 함)은, 상술한 복합폴리머 및 활물질을 분산시킬 수 있는 것이면 좋고, 구체적인 예로는, 물; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, s-부탄올, t-부탄올, 펜타놀, 이소펜타놀, 헥사놀 등의 알코올류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 에틸프로필케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헥타논 등의 케톤류; 메틸에틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소부틸에테르, 디 n-아밀에테르, 디이소아밀에테르, 메틸프로필에테르, 메틸이소프로필에테르, 메틸부틸에테르, 에틸프로필에테르, 에틸이소부틸에테르, 에틸 n-아밀에테르, 에틸이소아밀에테르, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류; γ-부틸로락톤, δ-부틸로락톤 등의 락톤류; β-락탐 등의 락탐류; 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헥탄 등의 환상 지방족류; 벤젠, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 이소프로필벤젠, 부틸벤젠, 이소부틸벤젠, n-아밀벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 등의 지방족탄화수소류; 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 쇄상 및 환상의 아미드류; 유산(乳酸)메틸, 유산에틸, 유산프로필, 유산부틸, 안식향산메틸 등의 에스테르류; 후술하는 전해액의 용매를 이루는 액상 물질 등을 들 수 있지만, 이들 중에서도 비점 80℃ 이상, 바람직하게는 85℃ 이상의 분산매를 사용하는 것이 전극제작의 공정상 바람직하다.

또한, 필요에 따라서는, 후술하는 슬러리의 항에서 설명하는 첨가제나 다른 보존안정제 등을 첨가할 수도 있다.

3. 전지전극용 슬러리

본 발명의 슬러리는 상술한 본 발명의 바인더조성물에, 활물질 및 필요에 따라서는 첨가물을 혼합한 것이다.

활물질로는, 통상의 리튬2차전지에 사용되는 것을 사용할 수 있고, 예컨대 부극활물질로서 무정형 탄소, 그래파이트, 천연 흑연, MCMB 등의 PAN계 탄소섬유, 피치계 탄소섬유 등의 탄소질재료; 폴리아센 등의 도전성고분자; LixMyNz(단, Li는 리튬원자를 나타내고, M은 금속, 바람직하게는 Mn, Fe, Co, Sn, B, Al, Ti, W, Si, Cu, V, Cr 및 Ni로부터 선택된 적어도 1종을 나타내며, N은 질소원자를 나타낸다. 또, x, y 및 z는 각각 1.0≤x≤7.0, 0≤y≤4, 0.5≤z≤5의 범위의 수이다)로 나타내

는 리튬나이트라이드금속화합물; $AxMyOp$ (단, A는 Li를 나타내고, M은 천이금속원자, 바람직하게는 Co, Ni, Al, Sn 및 Mn 으로부터 선택된 적어도 1종을 나타내며, O는 산소원자를 나타내고, x, y, z는 각각 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 4.00$, $1.5 \leq z \leq 5.00$ 의 범위의 수이다.)로 나타내는 복합금속산화물이나 그 이외의 금속산화물;

2, $LiTiS_2$ 등의 금속화합물 등이 예시된다.

또, 정극활물질로는, TiS_2 , TiS_3 , 비정질 MoS_3 , $Cu_2V_2O_3$, 비정질 $V_2O-P_2O_5$, MoO_3 , V_2O_5 , V_6O_{13} 및 $AxMyNzOp$ (단, A는 Li를 나타내고, M은 Co, Ni, Fe 및 Mn 으로부터 선택된 적어도 1종, N은 M에 포함되지 않는 그 이외의 금속, 바람직하게는 Al 및 Sn 으로부터 선택된 적어도 1종을 나타내며, O는 산소원자를 나타내고, x, y, z, p는 각각 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 4.00$, $0 \leq z \leq 2.00$, $1.5 \leq p \leq 5.00$ 의 범위의 수이다)로 나타내는 복합금속산화물이 예시된다. 또한, 폴리아세틸렌, 폴리-p-페닐렌 등의 도전성 고분자 등 유기계 화합물을 사용할 수도 있다.

본 발명의 전극용 슬러리중의 활물질의 양은 특별히 제한되지는 않지만, 통상 복합폴리머입자량에 대하여 중량기준으로 1~1,000배, 바람직하게는 2~500배, 보다 바람직하게는 3~300배, 가장 바람직하게는 5~200배로 되도록 배합한다.

활물질량이 과소하면, 집전체에 형성된 활물질층에 불활성인 부분이 많아져서, 전극이 충분히 기능하지 않게 된다. 또, 활물질량이 과다하게 되면 활물질이 집전체에 충분히 고정되지 않고 탈락하기 쉽게 된다. 또한, 전극용 슬러리에 분산매를 추가하여 집전체에 도포하기 쉬운 농도로 조절하여 사용할 수도 있다. 추가하는 분산매는 상기한 액상물질과 마찬가지로의 것이다.

필요에 따라서는 본 발명의 슬러리에, 슬러리의 점도조정제, 결합보조제, 도전제 등의 각종 첨가제를 더 첨가할 수 있다.

첨가제로는, 임의로 선택된 것을 사용할 수 있지만, 예컨대 카르복시메틸셀룰로오스, 카르복시에틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 카르복시에틸메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스화합물(이들의 암모늄염이나 알칼리금속염 등의 염류를 포함함), 폴리에틸렌옥사이드, 에틸렌글리콜, 폴리카르본산 등의 수용성 폴리머, 극성기를 보유하는 미가교 고무, PVDF, PTFE 등도 사용할 수 있고, 또, 경우에 따라서는, 예컨대 에틸렌-프로필렌 고무, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리스티렌 등의 극성기를 지니지 않는 고무 또는 플라스틱 등의 폴리머 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 셀룰로오스화합물이나 극성기를 보유한 미가교 고무 등은 전지성능을 향상시키는데 바람직한 첨가제이다.

4. 리튬2차전지전극

본 발명의 전극은, 상기한 슬러리를 집전체에 도포하고, 분산매를 제거하여 집전체표면에 형성된 매트릭스 중에 활물질을 고정한 것이다.

집전체는, 도전성재료로 된 것이면 특별히 제한되지 않지만, 보통 철, 구리, 알루미늄, 니켈 등의 금속제인 것을 사용한다. 형상도 특별히 제한되지 않지만, 보통 두께 0.001~0.5mm 정도의 시이트 형상인 것을 사용한다.

슬러리를 집전체에 도포하는 방법도 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 닥터블레이드, 침지, 스푼 등에 의해서 도포된다. 도포하는 양도 특별히 제한되지 않지만, 분산매를 제거한 후에 형성되는 활물질층의 두께가 보통 0.005~5mm, 바람직하게는 0.05~2mm가 되는 정도의 양으로 한다. 분산매를 제거하는 방법도 특별히 제한되지 않지만, 통상은 응력집중이 발생하여 활물질층에 균열이 생기거나, 활물질층이 집전체로부터 박리되지 않는 정도의 속도범위 중에서 되도록 신속하게 분산매가 휘발하도록 조정하여 제거한다.

5. 리튬2차전지

본 발명의 리튬2차전지는 본 발명의 상기한 전극을 정극 및/또는 부극으로 사용한 리튬2차전지이다. 리튬2차전지로는, 리튬금속2차전지, 리튬이온2차전지, 리튬폴리머2차전지, 리튬이온폴리머2차전지 등을 들 수 있다.

이와 같은 리튬2차전지의 전해액은 통상 사용되는 것으로 하여도 좋고, 부극활물질, 정극활물질의 종류에 따라서 전지로써의 기능을 발휘하는 것을 선택하면 좋다. 예컨대, 전해질로는, $LiClO_4$

4, $LiBF_4$, CF_3SO_3Li , LiI , $LiAlCl_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$ 등의 리튬2차전지로 보통 사용되는 전해액의 전해질을 들 수 있고, 전해액의 용매로는, 에테르류, 케톤류, 락톤류, 니트릴류, 아민류, 아미드류, 유황화합물류, 염소화탄화수소류, 에스테르류, 카아보네이트류, 니트로화합물류, 인산에스테르계 화합물류, 술포란계 화합물류 등이 예시되고, 일반적으로는 에틸렌카아보네이트, 프로필렌카아보네이트, 디메틸카아보네이트, 디에틸카아보네이트 등의 카아보네이트류가 적합하다.

이하에, 실시예를 들어서 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 실시예중의 부는 모두 중량부를 나타낸다.

실시에 및 비교예 중, 겔 함량, Tg, 입자경 및 구조는 이하의 방법에 의하여, 또는 이하의 계기를 사용하여 측정되었다.

(1) 겔함량(%) : 1g의 복합폴리머입자를 100℃에서 24시간 건조시켜, 그 건조중량을 측정하였다. 계속하여, 이 복합폴리머입자를 25℃에서 톨루엔 100g에 2시간 담근 다음, 200메쉬의 체로 체질하여, 체위에 걸러진 고형물을 건조시켜, 중량을 측정하여, 아래의 계산식(1)으로 산출하였다.

(체위의 잔류고형물건조중량/폴리머건조중량) \times 100 (1)(2) Tg : 승온속도 1℃/분에서, 유전손실의 온도변화점으로 측정하였다.

(3) 입자경 및 이상구조 : 투과형 전자현미경 사진에서, 폴리머입자 100개에 대하여, 각 입자의 장경과 단경을 측정하여, 그 평균치를 산출하였다. 또, 필요에 따라서 오스뮴산으로 염색하여 투과형전자현미경으로 입자내부의 이상구조를 관찰하였다.

실시에1(폴리머의 제조)교반기가 달린 50kgf/cm² 내압오토클레이브에, 1,3-부타디엔 400부, 스티렌 200부, 가교제로서 디비닐벤젠 5부, 도데실벤젠술폰산나트륨 25부, 이온교환수 1,500부 및 중합개시제로서 아조비스부틸로니트릴 15부를 넣고, 충분히 교반한 후, 80℃로 가온하여 중합하였다. 모노머 소비량이 98%로 되었을 때, 메타크릴산메틸 200부, 스티렌 50부, 디비닐벤젠 5부 및 이온교환수 200부를 더 가하고, 충분히 혼합하여 중합시키고, 모노머 소비량이 99.8%로 되는 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜 복합폴리머입자(a)의 라텍스를 얻었다.

투과형 전자현미경 관찰을 통하여, 복합폴리머입자(a)중의 입자단면을 오스뮴산으로 염색하여 탄소-탄소 2중결합을 보유하는 부분을 염색하고, 입자내부의 구조를 관찰하였다. 본 발명의 복합폴리머입자(a)의 대부분이 주로 코어셀 이상구조(도 1)의 복합폴리머입자로 되어 있으며, 그 밖에 바다섬형상의 이상구조(도 2), 끝뚜기형상의 이상구조(도 3, 도 4) 및 병치형 이상구조(도 5)를 보유하는 입자로 되어 있는 것이 확인되었다.

투과형 전자현미경 사진에서 구한 이 라텍스 상태의 폴리머입자(a)의 입자경은 0.28 μ m이고, 또, Tg는 -79℃와 105℃였다.

얻어진 라텍스에 황산알루미늄 5% 수용액 2,000부를 가하여, 복합폴리머입자를 응고시킨 후, 전량을 200메쉬의 나일론 천으로 여과하여 물을 제거하고, 폴리머응고물을 얻었다. 응고물을 묶은 염산으로 세정하고, 물로 더 세정하여 수층이 중성으로 될때까지 물 세정을 반복하였다. 여과에 의하여 수분과 응고된 폴리머를 분리한 후, 폴리머를 60℃에서 12시간 진공건조하여 건조된 복합폴리머입자(a)(응집체)를 얻었다. 이 복합폴리머의 겔함량은 92%였다.

(부극의 제조)이와 같이하여 얻은 건조복합폴리머입자(a)를, 호모디나이저를 사용하여 N-메틸피롤리돈(이하, NMP라고 함)에 분산시켜, 복합폴리머입자(a) 15중량부(고형분 중량) 및 NMP 85중량부의 바인더조성물(A)을 얻었다.

카본(론자사제 「KS-15」 / 그래파이트계 카본) 90중량부에 복합폴리머입자 (a) 10중량부(고형분 중량)의 비율이 되도록, 앞서 얻은 바인더조성물(A)을 가하고, 충분히 혼합하여 부극용 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 폭 8cm, 길이 20cm, 두께 18 μ m의 구리박에 도포, 건조하여, 얻어진 필름을 롤프레스하여 두께 25 μ m의 부극전극(A)을 얻었다.

(정극의 제조)코발트산리튬 90중량부에, 복합폴리머입자(a) 7중량부(고형분 중량)의 비율이 되도록 먼저 얻은 바인더조성물(A)을 가하고, 아세틸렌블랙 3중량부, NMP 50중량부를 더 가하고, 충분히 혼합하여 정극용 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 폭 8cm, 길이 20cm, 두께 18 μ m의 알루미늄박에 도포, 건조시켜서 얻어진 필름을 롤프레스하여 두께 55 μ m의 정극전극(A)을 얻었다.

(전지의 제조)앞서 얻은 각 전극을 2cm²의 정방형으로 절단하고, 두께 25 μ m의 폴리프로필렌제 세퍼레이터를 끼우고, 이것을 에틸렌카아보네이트와 디에틸카아보네이트의 1:1(체적비)혼합액에 1mol/리터의 농도가 되도록 LiPF₆을 용해시킨 전해액 중에 넣은 전지 20셀을 제작하였다.

(전지성능의 평가)전기용량의 측정은, 20셀의 전지를 각각 정전류법(전류밀도: 0.1mA/cm²)으로 4.0V로 충전하고, 3.0V까지 방전하는 충방전을 반복하여 실시하였다. 그 평균치를 평가결과로 하였다.

그 결과, 방전용량은, 5사이클 종료시에서 205mAh/g, 10사이클 종료시에서 200mAh/g, 50사이클 종료시에서 195mAh/g로서, 전기용량의 저하가 극히 적은 것이었다.

실시에2(폴리머의 제조)교반기가 달린 50kgf/cm² 내압오토클레이브에, 1,3-부타디엔 340부, 스티렌 200부, 이타콘산 20부, 메타크릴산메틸 20부, 아크릴로니트릴 20부, 가교제로서 디비닐벤젠 5부, 도데실벤젠술폰산나트륨 25부, 이온교환수 1,500부 및 중합개시제로서 아조비스부틸로니트릴 15부를 넣고, 충분히 교반한 후, 80℃로 가온하여 중합하였다. 모노머 소비량이 98%로 되었을 때, 메타크릴산메틸 200부, 스티렌 150부, 디비닐벤젠 5부 및 이온교환수 200부를 더 가하고, 충분히 혼합하여 중합시키고, 모노머 소비량이 99.8%로 되는 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 복합폴리머입자(b)의 라텍스를 얻었다.

실시에1과 마찬가지로 투과형 전자현미경으로 관찰한 결과, 얻어진 복합폴리머입자(b)의 대부분은 코어셀 이상구조(도 1)였고, 그 밖에 바다섬형상의 이상구조(도 2), 병치형 이상구조(도 5) 및 오뚜기형상의 이상구조(도 9)의 입자도 있는 것이 확인되었다.

이 복합폴리머의 입자경은 $0.17\mu\text{m}$ 였고, T_g 는 -51°C 및 102°C 였다. 또, 겔함량은 95%였다.

얻어진 라텍스 100부에 NMP 1,000부를 가하고, 증류기를 사용하여 80°C 감압하에서 물을 제거하여, 수분량 100ppm의 복합폴리머입자(b)의 NMP분산체를 얻었다. 이 분산체 중에 함유된 복합폴리머입자(b)의 겔함량은 95%였다. 여기에서 얻어진 NMP분산체는 바인더조성물(B)로서 전극의 제조에 사용되는 것이다.

(부극의 제조)카본(론자사제 「KS-15」) 92중량부에, 복합폴리머입자(b) 5중량부(고형분 중량)의 비율이 되도록 앞서 얻은 바인더조성물(B)을 가하고, 하이드록시에틸셀룰로오스의 1중량% NMP용액을 고형분 3중량부의 비율이 되도록 더 가하고, 충분히 혼합하여 부극용 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 폭 8cm, 길이 20cm, 두께 $18\mu\text{m}$ 의 구리박에 도포, 건조시켜서 얻어진 필름을 롤프레스하여 두께 $25\mu\text{m}$ 의 부극전극(B)을 얻었다.

(정극의 제조)코발트산리튬 90중량부에, 복합폴리머입자(b) 7중량부(고형분 중량)의 비율이 되도록 앞서 얻은 바인더조성물(B)을 가하고, 아세틸렌블랙 3중량부 및 NMP 50중량부를 더 가하고, 충분히 혼합하여 정극용 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 폭 8cm, 길이 20cm, 두께 $18\mu\text{m}$ 의 알루미늄박에 도포, 건조시켜서 얻어진 필름을 롤프레스하여 두께 $55\mu\text{m}$ 의 정극전극(B)을 얻었다.

(전지의 제조)부극전극(B), 정극전극(B)를 사용하여, 실시예1과 마찬가지로 하여 전지를 제작하였다.

(전지성능의 평가)실시예1과 마찬가지로의 방법에 의하여 전기용량을 측정하였다. 그 결과, 방전용량은, 5사이클 종료시에서 230mAh/g, 10사이클 종료시에서 225mAh/g, 50사이클 종료시에서 222mAh/g으로서, 전기용량의 저하가 극히 적은 것이었다.

실시예3(부극의 제조)카본(론자사제 「KS-15」) 92중량부에, 복합폴리머입자(a) 5중량부(고형분 중량)의 비율이 되도록, 실시예1에서 얻은 바인더조성물(A)를 가하고, 카르복시메틸셀룰로오스 1중량%를 고형분 3중량부의 비율이 되도록 더 가하고, 충분히 혼합하여 부극용 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 폭 8cm, 길이 20cm, 두께 $18\mu\text{m}$ 의 구리박에 도포, 건조시켜서 얻어진 필름을 롤프레스하여 두께 $25\mu\text{m}$ 의 부극전극(C)을 얻었다.

(전지의 제조 및 성능의 평가)얻어진 부극전극(C), 정극전극으로서 실시예1의 정극전극(A)를 사용하여, 실시예1과 마찬가지로 전지를 제작하고 전지성능을 평가하였다.

그 결과, 방전용량은, 5사이클 종료시에서 235mAh/g, 10사이클 종료시에서 228mAh/g, 50사이클 종료시에서 225mAh/g으로서, 전기용량의 저하가 극히 적은 것이었다.

실시예4(폴리머의 제조)교반기가 달린 $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ 내압오토클레이브에, 아크릴산n-부틸 340부, 스티렌 100부, 이타콘산 20부, 메타크릴산메틸 20부, 아크릴로니트릴 20부, 가교제로서 디비닐벤젠 5부, 도데실벤젠술폰산나트륨 25부, 이온교환수 1,500부 및 중합개시제로서 아조비스부틸로니트릴 15부를 넣고, 충분히 교반한 후, 80°C 로 가온하여 중합하였다. 모노머 소비량이 98%로 되었을 때, 메타크릴산메틸 200부, 스티렌 150부, 디비닐벤젠 5부 및 이온교환수 200부를 더 가하고, 충분히 혼합하여 중합시키고, 모노머 소비량이 99.8%로 되는 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 복합폴리머입자(d)의 라텍스를 얻었다.

이 복합폴리머입자(d)는 입자경이 $0.19\mu\text{m}$ 였고, 그 T_g 는 6°C 와 105°C 였다. 또, 겔함량은 94%였다. 또, 실시예1과 마찬가지로 투과형 전자현미경으로 관찰한 결과, 복합폴리머입자(d)는 바다섬형상의 이상구조(도 2)를 보유하는 입자가 대부분인 것을 확인하였다.

(전지의 제조 및 성능의 평가)이 복합폴리머입자(d)의 라텍스를 사용한 것 그리고 NMP 대신에 프로필렌카아보네이트를 사용한 것 이외에는, 실시예1과 마찬가지로 바인더조성물(D)을 조제하여 전지특성을 측정하였다.

그 결과, 방전용량은, 5사이클 종료시에서 221mAh/g, 10사이클 종료시에서 215mAh/g, 50사이클 종료시에서 210mAh/g로 전기용량의 저하가 극히 적은 것이었다.

비교예1(폴리머의 제조)교반기가 달린 $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ 내압오토클레이브에, 1,3-부타디엔 400부, 스티렌 200부, 가교제로서 디비닐벤젠 5부, 도데실벤젠술폰산나트륨 25부, 이온교환수 1,500부 및 중합개시제로서 아조비스부틸로니트릴 15부를 넣고, 충분히 교반한 후, 80°C 로 가온하여 중합하였다. 모노머 소비량이 98%로 되었을 때, 메타크릴산메틸 200부, 스티렌 50부, 디비닐벤젠 5부 및 이온교환수 200부를 더 가하고, 충분히 혼합하여 중합하였다. 모노머 소비량이 99.8%로 되는 시점에서 냉각하여 중합을 정지하였다. 얻어진 라텍스입자의 입자경은 $0.17\mu\text{m}$ 였다.

얻어진 라텍스입자를 실시예1과 마찬가지로 처리하여, 건조된 폴리머입자를 얻었다. 이 입자의 T_g 는 -82°C 였고, 복합폴리머입자가 아님을 확인하였다. 또, 겔함량은 92%였다.

(전지의 제조 및 성능의 평가)얻어진 입자를 사용하여, 실시예1과 마찬가지로의 방법에 의하여 전지를 제작하고 평가하였다. 그 결과, 전지용량은 5사이클 종료시에서 150mAh/g, 10사이클 종료시에서 140mAh/g, 50사이클 종료시에서 50mAh/g로서, 초기용량도 매우 낮았고, 또한 반복되는 충방전에서는 극히 격렬한 용량저하가 확인되었다.

비교예2(폴리머의 제조)교반기가 달린 50kgf/cm² 내압오토클레이브에, 메타크릴산메틸 200부, 스티렌 50부, 도데실벤젠술폰산나트륨 5부, 가교제로서 디비닐벤젠 5부, 이온교환수 1,000부 및 중합개시제로서 아조비스부틸로니트릴 5부를 넣고, 충분히 교반한 후, 80℃로 가온하여 중합하였다. 모노머 소비량이 99.8%로 되는 시점에서 반응을 정지하였다.

(전지의 제조 및 성능의 평가)얻어진 라텍스입자를 실시예1과 마찬가지로 처리하여, 건조된 폴리머입자를 얻었다. 이 입자의 입자경은 0.21 μ m였고, T_g는 110℃였으며, 복합폴리머입자가 아닌 것을 확인하였다. 또, 젤함량은 95%였다.

얻어진 입자를 사용하여 실시예1과 마찬가지로의 전극을 제작하였지만, 전지제작시의 전극절단으로 결렬되어 버려서 전지를 제작할 수 없었다.

비교예3(폴리머의 제조)교반기가 달린 50kgf/cm² 내압오토클레이브에, 1,3-부타디엔 400부, 스티렌 100부, 가교제로서 디비닐벤젠 5부, 도데실벤젠술폰산나트륨 25부, 이온교환수 1,500부 및 중합개시제로서 아조비스부틸로니트릴 15부를 넣고, 충분히 교반한 후, 80℃로 가온하여 중합하고, 모노머 소비량이 99%로 되는 시점에서 반응을 정지하여 폴리머입자(Ha)의 라텍스를 얻었다. 폴리머입자(Ha)의 입자경은 0.17 μ m였다.

이것과는 별도로, 정격용량 5리터의 교반기가 달린 50kgf/cm² 내압오토클레이브에, 메타크릴산메틸 200부, 스티렌 50부, 가교제로서 디비닐벤젠 5부, 도데실벤젠술폰산나트륨 25부, 이온교환수 1,500부 및 중합개시제로서 아조비스부틸로니트릴 15부를 넣고, 충분히 교반한 후, 80℃로 가온하여 중합하고, 모노머 소비량이 99.8%로 되는 시점에서 반응을 정지하여, 폴리머입자(Hb)의 라텍스를 얻었다. 폴리머입자(Hb)의 입자경은 0.12 μ m였다.

(전지의 제조 및 성능의 평가)얻어진 폴리머입자(Ha) 및 (Hb)를, 고형분을 중량비로 1:1로 되도록 혼합하고, 실시예4와 마찬가지로 전지특성을 평가하였다. 그 결과, 전지용량은 5사이클 종료시에서 113mAh/g, 10사이클 종료시에서 90mAh/g, 50사이클 종료시에서 27mAh/g로서, 초기용량도 매우 낮았으며, 또 반복되는 충방전에서는 극히 격렬한 용량저하가 확인되었다.

실시예5(폴리머의 제조)교반기, 환류냉각기, 온도계, 적하누두(깔때기) 및 질소도입관을 구비한 반응용기에, 이온교환수 500부 및 도데실디페닐에테르디술폰산나트륨 15부를 첨가하고, 잘 교반하였다. 계속하여, 반응용기를 가열하여 내부온도를 80℃로 유지하고, 아크릴산2-에틸헥실 86부, 아크릴산메틸 10부, 아크릴산 2부 혼합물, 디비닐벤젠 5부 및 과황산암모늄 25부와 이온교환수 5부와 혼합물을 가하여 80℃에서 1시간 반응시켰다. 다음에, 아크릴산2-에틸헥실 774부, 아크릴산메틸 90부, 아크릴산 18부, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트 20부, 디비닐벤젠 5부 및 이온교환수 300부와 도데실디페닐에테르디술폰산나트륨 2부와 혼합물을 4시간 걸쳐서 적하 깔때기로 떨어뜨리고, 내부온도를 80℃로 유지하면서 5시간 더 반응시켰다. 다음에, 냉각하고 암모니아수를 가하여 pH=8로 하여 폴리머입자(e-1)를 얻었다. 이 폴리머입자(e-1)의 입자경은 0.26 μ m였고, T_g는 -39℃였다. 또, 젤함량은 96%였다.

이것과는 별도로 교반기가 달린 오토클레이브 중에 물 2,000부, 도데실벤젠술폰산나트륨 10부, 과황산칼륨 15부, 1,3-부타디엔 500부, 스티렌 480부 및 메타크릴산 20부를 넣고, 60℃에서 15시간 반응시켰다. 반응종료후 냉각하고, 암모니아수를 가하여 pH=9로 되게 하고, 폴리머입자(e-2)를 얻었다. 이 폴리머입자(e-2)의 입자경은 0.22 μ m였고, T_g는 12℃였다.

교반기가 달린 용기에, 앞서 얻은 폴리머입자(e-1)의 라텍스 및 폴리머입자(e-2)의 라텍스를 고형분이 각각 1:1로 되는 비율로 넣고, 용기내부온도를 50℃로 유지하면서 4시간 교반하여 혼합하였다. 혼합 후, 실온까지 냉각하여 복합입자구조를 보유하는 복합폴리머입자(e)로 이루어진 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스중의 폴리머입자를 실온에서 1시간 방치한 후, 입자경 및 입자의 복합상태를 실시예1과 마찬가지로 관찰하였다. 그 결과, 폴리머입자의 대부분은 주로 바다섬형상의 이상구조(도 2)였고, 끝뚜기 형상의 이상구조(도 4)를 보유하는 복합폴리머입자도 함유되어 있었다. 이 복합폴리머입자(e)의 입자경은 0.26 μ m였고, T_g는 -39℃와 12℃, 젤함량은 95%였다.

(전지의 제조 및 성능의 평가)얻어진 복합폴리머입자(e)로 이루어진 라텍스를 사용하고, NMP 대신에 유산(乳酸)에틸을 사용한 것 이외에는, 실시예2와 마찬가지로의 방법에 의하여 바인더조성물(E)을 조제하고, 마찬가지로 전지특성을 평가하였다.

그 결과, 방전용량은, 5사이클 종료시에서 205mAh/g, 10사이클 종료시에서 201mAh/g, 50사이클 종료시에서 189mAh/g로서, 전기용량의 저하가 극히 적은 것이었다.

실시예6(폴리머의 제조)교반기가 달린 50kgf/cm² 내압오토클레이브에, 메타크릴산메틸 200부, 스티렌 50부, 디비닐벤젠 5부 및 이온교환수 200부를 가하여, 충분히 교반한 후, 80℃로 가온하여 중합하였다. 모노머 소비량이 98%로 되었을 때, 1,3-부타디엔 400부, 스티렌 100부, 가교제로서 디비닐벤젠 5부, 도데실벤젠술폰산나트륨 25부, 이온교환수 1500부 및 중합개시제로서 아조비스부틸로니트릴 15부를 넣고, 충분히 혼합하여 중합시키고, 모노머 소비량이 99.8%로 되는 시점에서 냉각하고 반응을 정지하여, 복합폴리머입자(f)의 라텍스를 얻었다.

투과형 전자현미경 사진에서 관찰한 결과, 이 라텍스 상태의 복합폴리머입자의 입자경은 0.30 μ m였다. 실시예1과 마찬가지로 투과형전자현미경으로 관찰한 결과, 얻어진 복합폴리머입자(f)는, 주로 코어셀 이상구조(도 1)와 바다섬형상의 이상구조(도 2)의 양쪽구조를 1개의 입자에 보유하는 복합폴리머입자가 대부분이었고, 그 이외의 구조로서 끝뚜기형상의 이상구조(도 4) 및 다입자복합형 이상구조(도 6)를 보유하는 복합폴리머입자가 함유되어 있었다. 그 T_g는 -55℃와 100℃였다. 또, 이 복합폴리머입자(f)의 젤함량은 95%였다.

(부극의 제조)이와 같이하여 얻은 복합폴리머입자(f) 15중량부(고형분 중량) 및 NMP 85중량부의 바인더조성물(F1)을 실시예1과 마찬가지로 방법으로 얻었다.

카본(론자사제 「KS-15」) 90중량부에 복합폴리머입자(f) 10중량부(고형분 중량)의 비율이 되도록 앞서 얻은 바인더조성물(F1)을 가하고, 충분히 혼합하여 부극용 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 폭 8cm, 길이 20cm, 두께 18 μ m의 구리박에 도포, 건조시켜서 얻어진 필름을 롤프레스하여 두께 25 μ m의 부극전극(F)을 얻었다.

(정극의 제조)복합폴리머입자(f)를 실시예2와 마찬가지로 NMP에 분산시켜서, 바인더조성물 (F2)을 제작하였다. 코발트산리튬 90중량부에, 복합폴리머입자(f) 7중량부(고형분 중량)의 비율이 되도록 바인더조성물(F2)을 가하고, 아세틸렌블랙 3중량부 및 NMP 50중량부를 더 가하고, 충분히 혼합하여 정극용 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 폭 8cm, 길이 20cm, 두께 18 μ m의 알루미늄박에 도포, 건조시켜서 얻어진 필름을 롤프레스하여 두께 25 μ m의 정극전극(F)을 얻었다.

(전지의 구조)앞서 얻은 각 전극을 2cm의 정방향으로 절단하고, 두께 25 μ m의 폴리프로필렌제 세퍼레이터를 끼우고, 이것을 에틸렌카아보네이트와 디에틸카아보네이트의 1:1(체적비)혼합액에 1mol/리터의 농도로 되도록 LiPF₆을 용해시킨 전해액 중에 넣은 전지 20셀을 제작하였다.

(전지성능의 평가)전기용량의 측정은, 20셀의 전지를 각각 정전류법(전류밀도: 0.1mA/cm²)으로 4.0V로 충전하여, 3.0V까지 방전하는 충방전을 반복하고, 전기용량을 측정하였다.그 평균치를 평가결과로 하였다.

그 결과, 방전용량은, 5사이클 종료시에서 210mAh/g, 10사이클 종료시에서 202mAh/g, 50사이클 종료시에서 185mAh/g로서, 전기용량의 저하가 극히 적은 것이었다.

실시예7부극의 제조시에, 바인더의 분산매를 NMP 대신에 물로 바꾼것 이외에는 실시예2와 마찬가지로 하여 부극을 제작하고, 또, 실시예1과 마찬가지로 하여 정극을 제작하여, 전지성능의 평가를 실시하였다. 그 결과, 방전용량은 5사이클 종료시에서 199mAh/g, 10사이클 종료시에서 194mAh/g, 50사이클 종료시에서 170mAh/g로 전기용량의 저하가 극히 적은 것이었다.

실시예8(폴리머의 제조)교반기가 달린 50kgf/cm² 내압오토클레이브에, 1,3-부타디엔 150부, 메타크릴산메틸 30부, 스티렌 300부, 가교제로서의 디비닐벤젠 5부, 도데실벤젠술폰산나트륨 25부, 이온교환수 1,500부를 가하고, 중합개시제로서 아조비스부틸로니트릴 15부를 넣고, 충분히 교반한 후, 80℃로 가온하여 중합하였다. 모노머 소비량이 95%로 되었을 때, 아크릴산n-부틸 340부, 스티렌 100부, 이타콘산 20부, 메타크릴산메틸 20부, 아크릴로니트릴 20부, 가교제로서 디비닐벤젠 5부 및 이온교환수 200부를 가하고, 충분히 혼합하여 중합시키고, 모노머 소비량이 99.8%로 되는 시점에서 냉각하고, 반응을 정지하여 복합폴리머입자(g)의 라텍스를 얻었다. 이 폴리머입자(g)는 입자경이 0.25 μ m였고, 부분입자경은 0.20 μ m였다. 그 T_g는 5℃와 112℃였다. 또, 겔함량은 94%였다.

실시예1과 마찬가지로 투과형 전자현미경으로 관찰하였다. 복합폴리머입자 (d)의 대부분은 코어셀 이상구조(도 1)였고, 껍질기형상의 이상구조(도 4) 및 병치형 이상구조(도 5)를 보유하는 입자도 함유되어 있었다.

(전지의 제조 및 성능의 평가)이 복합폴리머입자(g)의 라텍스를 사용하고, NMP의 대신에 γ -부틸로락톤을 사용하는 것 이외에는, 실시예1과 마찬가지로 바인더조성물(G)를 조정하여, 전지특성을 측정하였다.

그 결과, 방전용량은, 5사이클 종료시에서 216mAh/g, 10사이클 종료시에서 213mAh/g, 50사이클 종료시에서 213mAh/g로서, 전기용량의 저하가 극히 적은 것이었다.

산업상이용가능성

화학구조가 다른 2 이상의 폴리머가 이상구조를 형성하고 있는 복합폴리머입자를 함유하는 본 발명의 전지용 바인더는, 활물질 및 액상물질과 조합되어 슬러리로 되고, 2차전지의 전극제조에 사용될 경우, 밸런스가 우수한 결합성과 결합지속성을 나타내어, 전지성능의 향상에 기여한다. 상기한 복합폴리머입자를 구성하는 2 이상의 폴리머는, 유리전이온도(T_g) 차이가 5℃ 이상인 2종의 폴리머를 함유하는 경우에 상기한 장점이 현저하게 된다. 또한, 이와 같이 장점은 리튬2차전지에서 특히 현저하게 나타난다.

(57)청구의 범위

청구항1

화학구조가 다른 2 이상의 폴리머가 이상구조를 형성하고 있는 복합폴리머입자를 함유하는 전지용 바인더.

청구항2

제1항에 있어서, 상기한 2 이상의 폴리머가, 유리전이온도(T_g) 차이가 5℃ 이상인 2종의 폴리머를 함유하는 것을 특징으로

로 하는 전지용 바인더.

청구항3

제1항에 있어서, 상기한 2 이상의 폴리머가, 유리전이온도(T_g) 차이가 10°C 이상인 2종의 폴리머를 함유하는 것을 특징으로 하는 전지용 바인더.

청구항4

제1항에 있어서, 상기한 2 이상의 폴리머가, 유리전이온도(T_g) 차이가 30°C 이상인 2종의 폴리머를 함유하는 것을 특징으로 하는 전지용 바인더.

청구항5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 복합폴리머입자의 겔함량이 30% 이상인 것을 특징으로 하는 전지용 바인더.

청구항6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 전지용 바인더 및 액상물질을 함유하는 전지용 바인더조성물.

청구항7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 전지용 바인더, 액상물질 및 활물질을 함유하는 전지전극용 슬러리.

청구항8

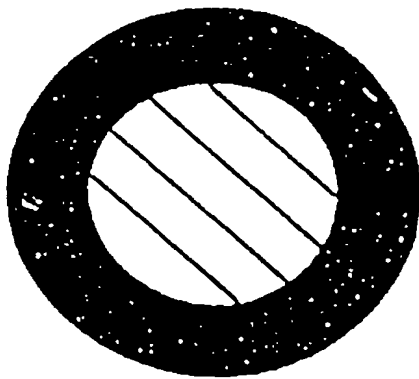
집전체표면상에 제7항에 기재된 전지전극용 슬러리의 막을 형성하고, 액상물질을 건조제거하여 이루어진 리튬2차전지전극.

청구항9

정극 및 부극의 적어도 한쪽이 제8항에 기재된 전극으로 구성되어 있는 리튬2차전지전극.

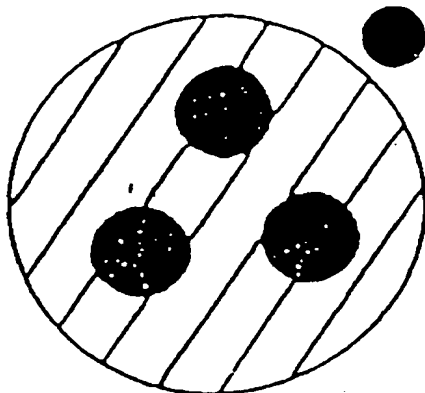
도면

도면1

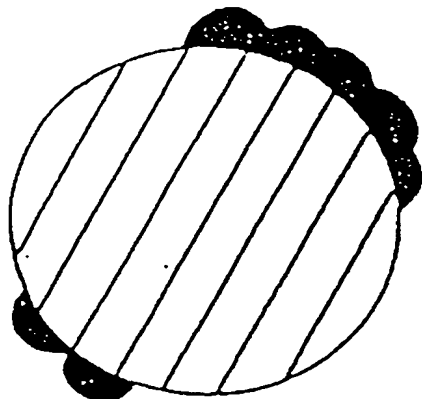


도면2

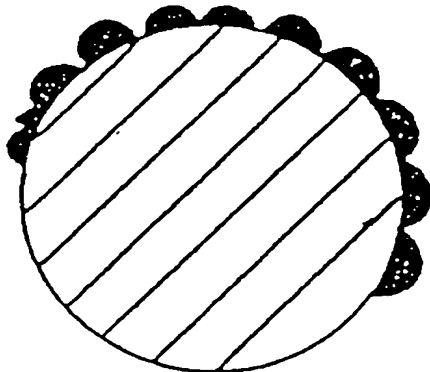
BEST AVAILABLE COPY



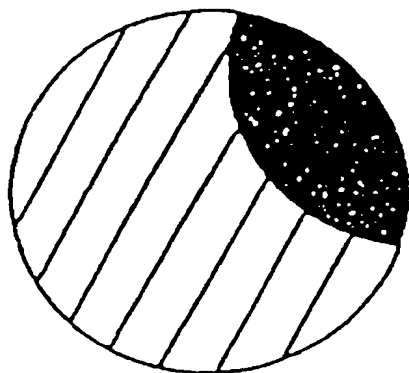
도면3



도면4

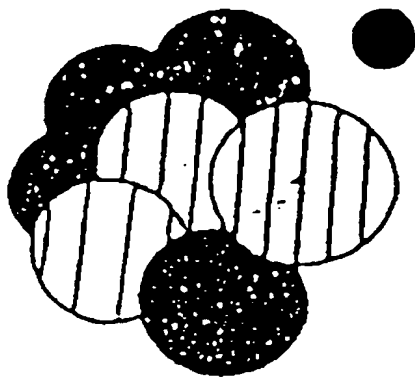


도면5

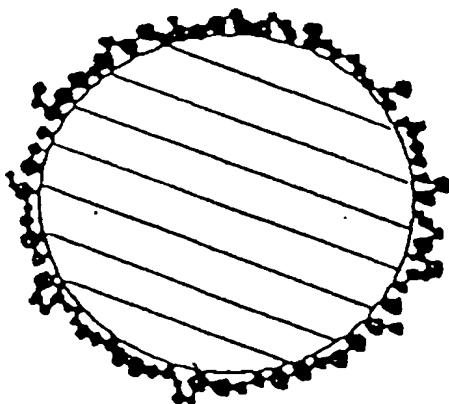


도면6

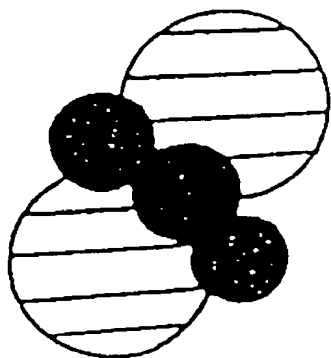
BEST AVAILABLE COPY



도면7



도면8



도면9

